

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-034109

(43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/027  
G08F290/06  
G03F 7/004  
G03F 7/029  
G03F 7/032  
G03F 7/20  
H05K 3/28

(21)Application number : 07-179924

(71)Applicant : TAMURA KAKEN KK

(22)Date of filing : 17.07.1995

(72)Inventor : YANAGAWA MAKOTO  
YAMAMOTO HIROSHI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND HARDENED FILM FORMING METHOD USING THAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin compsn. easy for forming a symbol mark, capable of obtaining a pattern of high reliability and of good adhesion property, and suitable for a solder resist for a printed circuit board, and to provide a forming method for a hardened film by using this compsn.

SOLUTION: This photosensitive resin compsn. consists of (A) a prepolymer having ethylene-type bonding groups and carboxyl groups, (B) a reactive diluent, (C) a thermosetting compd. (D) a radical polymn. initiator which is sensitive for 450-700nm absorption wavelength, (E) a radical polymn initiator which is sensitive for 200-400nm absorption wavelength, and (F) a dye which produces radicals by irradiation with light and develops a color. A coating film comprising this compsn. is formed on a base body, exposed to 450-700nm wavelength laser light for making, exposed to UV rays of 200-400nm wavelength for patterning, and then developed to form a hardened coating film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-34109

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 5		G 0 3 F 7/027	5 1 5
C 0 8 F 290/06	M R V		C 0 8 F 290/06	M R V
G 0 3 F 7/004	5 0 7		G 0 3 F 7/004	5 0 7
7/029			7/029	
7/032	5 0 1		7/032	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-179924

(22)出願日 平成7年(1995)7月17日

(71)出願人 000108823

タムラ化研株式会社  
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2

(72)発明者 柳川 誠

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タム  
ラ化研株式会社内

(72)発明者 山本 宏

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タム  
ラ化研株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法

(57)【要約】

【課題】 シンボルマークの形成が容易である上、信頼性が高く、かつ密着性の良好なパターンが得られ、プリント配線板用のソルダーレジストとして好適な感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜形成方法を提供することである。

【解決手段】 (A) エチレン性結合含有基とカルボキシル基とを有するプレポリマー、(B) 反応性希釈剤、(C) 熱硬化性化合物、(D) 450~700nmの光吸収波長で感光可能なラジカル重合開始剤、(E) 200~400nmの光吸収波長で感光可能なラジカル重合開始剤及び(F) 光の照射によりラジカルを発生し、発色する染料を含有して成る感光性樹脂組成物、並びに基材上にこの組成物から成る塗膜を設け、450~700nmのレーザー光でマーキング露光後、200~400nmの紫外光でパターン形成露光し、次いで現像して硬化塗膜を形成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エチレン性結合含有基及びカルボキシル基を有するプレポリマーと、(B) 反応性希釈剤と、(C) 熱硬化反応物質と、(D) 450～700nmの光吸収波長領域で感光可能なラジカル重合開始剤と、(E) 200～400nmの光吸収波長領域で感光可能なラジカル重合開始剤と、(F) 光の照射によりラジカルが発生し、発色する染料とを必須成分として含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が酸価40～150mg KOH/gのプレポリマーである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分がエポキシ基をもつオリゴマー又はポリマーに、エチレン性結合をもつ不飽和モノカルボン酸及び多価カルボン酸無水物を反応させて得たプレポリマーである請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 成分がカルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーにエチレン性結合とエポキシ基を有する化合物を反応させて得たプレポリマーである請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 成分がエポキシ基1当量当り、カルボキシル基0.8～3.0当量の割合で反応させて得たプレポリマーである請求項3又は4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 (B) 成分が、分子中にアクリロイル基又はメタクロイル基を有するものであり、かつその含有量が、(A) 成分100重量部当り2.0～50重量部である請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 (C) 成分が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物である請求項1ないし6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】 (D) 成分のラジカル重合開始剤が、450～700nmの光吸収波長で感光可能なチタノセン誘導体である請求項1ないし7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】 (F) 成分が、光の照射によりラジカルが発生し、酸化反応により発色するロイコ染料である請求項1ないし8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】 基材上に請求項1記載の感光性樹脂組成物から成る塗膜を設けたのち、これに波長域450～700nmのレーザー光を照射してマーキング露光し、続いて波長域200～400nmの紫外光を照射してパターン形成露光を行い、現像処理することとを特徴とする硬化塗膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化塗膜の形成方法に関するも

2

のである。さらに詳しくいえば、本発明は、可視光によりシンボルマークの形成が可能であり、しかも紫外光により硬化させることにより、信頼性が高く、基板に対して優れた密着性をもつパターンを与えることができ、プリント配線板用のソルダーレジストとして好適な感光性樹脂組成物及びこのものを用いてシンボルマークを付した硬化塗膜を容易に形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ソルダーレジストは、各種機器に組み込まれるプリント配線板の製造に際し、回路導体のはんだ付け部分以外の全面にわたって皮膜形成するために用いられるもので、プリント配線板に電子部品をはんだ付けする際、はんだが不必要な部分に付着するのを防止し、かつ回路導体が空気に直接さらされて、酸素や湿気により腐食されるのを防止するための保護膜としての役割を果たしている。

【0003】 さらに、このプリント配線板の製造においては、電子部品を実装する際の目印や、その製造番号などを明示するために、通常シンボルマークが設けられる。このシンボルマークは、従来、ソルダーレジストを用いてパターンを形成したのち、マーキングインクをシルク印刷機などで印刷し、熱硬化や紫外線硬化させることにより形成されている。しかしながら、このような方法は、マーキングインクを印刷するための付加的な工程を必要とし、生産性が低下するのを免れない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来技術がもつ欠点を克服し、シンボルマークを簡単な操作で形成することができ、しかも信頼性が高く、基板に対して優れた密着性を示すパターンを与えることができる、プリント配線板用のソルダーレジストとして好適な感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いてシンボルマークを付した硬化塗膜を効率よく形成する方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のプレポリマー、反応性希釈剤、熱硬化性化合物、可視光で感光可能なラジカル重合開始剤、紫外光で感光可能なラジカル重合開始剤及び光の照射により発色する染料を必須成分として含有する組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、(A) エチレン性結合含有基及びカルボキシル基を有するプレポリマーと、(B) 反応性希釈剤と、(C) 熱硬化反応物質と、(D) 450～700nmの光吸収波長領域で感光可能なラジカル重合開始剤と、(E) 200～400nmの光吸収波長領域で感光可能なラジカル重合開始剤と、(F) 光の照射によりラジカルが発生し、発色する染料

とを必須成分として含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、並びに、基材上にこの感光性樹脂組成物から成る塗膜を設けたのち、これに波長域450~700nmのレーザー光を照射してマーキング露光し、続いて波長域200~400nmの紫外光を照射してパターン形成露光を行い、現像処理することを特徴とする硬化塗膜の形成方法を提供するものである。

【0007】本発明組成物において、(A)成分として用いられるプレポリマーは、エチレン性結合含有基とカルボキシル基とを有するものである。そして、このプレポリマーは、酸価が40~150mg KOH/gの範囲にあるものが好適である。この酸価が40mg KOH/g未満では現像が困難になるし、150mg KOH/gを超えると樹脂の親水性が高くなりすぎ、電気特性などに悪影響を及ぼす。このようなプレポリマーは、例えばエポキシ基を有するオリゴマー又はポリマーに、エチレン性結合を有する不飽和モノカルボン酸を反応させたのち、不飽和又は飽和の多価カルボン酸無水物を反応させるか、カルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーに、1分子中にエチレン性結合とエポキシ基を有する不飽和化合物を反応させることにより得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】上記のエポキシ基を有するオリゴマー又はポリマーとしては、エポキシ当量が通常1,000以下、好ましくは100~500のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、異節環状型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビスフェノールS変性ノボラック型多官能エポキシ樹脂、多官能変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物エポキシ樹脂、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルとエポキシ基含有アクリレート又はメタクリレートとの共重合体などが挙げられる。

【0009】これらのエポキシ基を有するオリゴマー又はポリマーに反応させるエチレン性結合を有する不飽和モノカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。この不飽和モノカルボン酸の使用量は、エポキシ基を有するオリゴマー又はポリマーのエポキシ基1当量当り0.8~3.0当量の範囲が好ましい。不飽和モノカルボン酸を化学量論量より多く用いる場合、過剰量の不飽和モノカルボン酸は先に付加した不飽和モノカルボン酸基のエチレン結合にさらに付加することになる。続いて、この反応生成物に反応させる飽和又は不飽和の多価カルボン酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水グルタル

酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。これらの多価カルボン酸無水物の使用量は、通常得られるプレポリマーの酸価が40~150mg KOH/gの範囲になるように選ばれる。

【0010】また、上記のカルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマーとしては、例えばアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルとアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体が挙げられる。このものと反応させる1分子中にエチレン性結合とエポキシ基を有する不飽和化合物としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの不飽和化合物の使用量は、通常得られるプレポリマーの酸価が40~150mg KOH/gの範囲になるように選ばれる。

【0011】本発明組成物において、(B)成分として用いられる反応性希釈剤は、前記(A)成分のプレポリマーの光硬化をさらに十分に、耐酸性、耐熱性、耐アルカリ性などを有する塗膜を得るために使用するものである。このような反応性希釈剤としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジベートジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジアクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、イソシアヌレートジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジベンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸変性ジベンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート及びこれらに対応するメタクリレートなどが挙げられる。これらの中で、分子中にアクリロイル基又はメタクロイル基を有するものが好適である。

【0012】これらの反応性希釈剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分のプレポリマー100重量部に対して、2.0~5.0重量部の範囲が好ましい。この量が2.0重量部未満では光硬化性が不十分であって、硬化塗膜の耐酸性や耐熱性の向上効果が十分に発揮されない

5

し、50重量部を超えると表面が硬化しすぎて内部までの硬化が十分に行われないうえに、所望の硬化塗膜が得られない。適度の光硬化性を有し、良好な硬化塗膜が得られる点から、反応性希釈剤の特に好ましい含有量は3.0~20重量部の範囲である。

【0013】本発明組成物において、(C)成分として用いられる熱硬化反応物質は、それ自体で熱硬化しうるものか、他成分と反応して熱硬化するものであり、ポストキュア後において、十分に強靱な塗膜を得るために使用される。この熱硬化反応物質としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、プロピレン又はポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、フェニル-1,3-ジグリシジルエーテル、ビフェニル-4,4'-ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレン又はプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどの1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物などが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、反応促進剤としてのメラミン化合物、イミダゾール化合物、フェノール化合物などの公知のエポキシ硬化促進剤を併用して、塗膜をポストキュアすることにより、硬化塗膜の耐熱性、耐酸性、耐溶剤性、密着性、硬度などの諸特性を向上させることができる。

【0014】この(C)成分のエポキシ系熱硬化剤の含有量は、ポストキュア後において十分に強靱な塗膜を得られる点から、前記(A)成分のプレポリマー100重量部当たり、0.1~50重量部の範囲が好ましく、特に0.5~30重量部の範囲が好適である。

【0015】本発明組成物においては、(D)成分として、450~700nmの光吸収波長領域、すなわち可視光領域で感光可能なラジカル重合開始剤が用いられる。このラジカル重合開始剤としては特にチタノセン誘導体が好適である。このチタノセン誘導体としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔2-(1-ビル-1-イル)エチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔3-(1-ビル-1-イル)プロピル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔(1

6

-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔(1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔(2,5-ジメチル-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔(2-イソプロピル-5-メチル-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔〔2-(2-メトキシエチル)-5-メチル-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔(3-トリメチルシリル-2,5-ジメチル-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔〔2,5-ジメチル-3-〔ビス(2-メトキシエチル)アミノメチル〕-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔〔2,5-ビス(モルホリノメチル)-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔〔2,5-ジメチル-3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-4-〔(2,5-ジメチル-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-メチル-4-〔2-(1-ビル-1-イル)エチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔(2,3,4,5-テトラメチル-1-ビル-1-イル)メチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,3,5,6-テトラフルオロ-4-〔3-(1-ビル-1-イル)プロピル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔2-(1-ビル-1-イル)プロピル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔1-メチル-2-(1-ビル-1-イル)エチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔3-(2-イソインドル-2-イル)プロピル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-2-イソインドル-2-イル)エチル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔6-(9-カルバゾル-9-イル)ヘキシル〕フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔3-(2,3,4,5,6,7,

8, 9-オクタヒドロ-1-カルバゾル-9-イル)プロピル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[3-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-メチル-1-インドル-1-イル)プロピル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[ (アセチルアミノ)メチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[ (2-プロピオニルアミノ)エチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[3-(アセチルアミノ)プロピル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[4-(ピバロイルアミノ)ブチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[2-(2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ)エチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[3-(ベンゾイルアミノ)プロピル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[ (2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ)メチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[2-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイルアミノ)エチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[ (2, 2-ジメチル-3-エトキシプロパノイルアミノ)メチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(2-ラウロイルアミノ)エチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[2-(N-アリルメチルスルホニルアミノ)エチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[3-(N-イソブチルフェニルスルホニルアミノ)プロピル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[ (メチルスルホニルアミノ)メチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[3-(エチルスルホニルアミノ)プロピル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[2-(ブチルスルホニルアミノ)エチル]フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-[3-(4-トリルスルホニルアミノ)プロピル]フェニル]チタンなどが挙げられる。これらのチタノセン誘導体は公知の方法[「ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー」第2巻, 第206~212ページ(1964年)、「ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー」第4巻, 第445~446ページ(1965年)]により得ることができる。

[0016] 本発明においては、前記チタノセン誘導体は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、所望により、450~700nmの光吸収波長をもつ、すなわち可視光領域に吸収波長をもつ光増感剤を併用することもできる。このような光増感剤としては、例えばクマリン系誘導体、キサンテン系色素、トリアリールメタン系色素、メチン系色素、アゾ系色素、シアニン系色素、チオピリリウム塩、ジフェニルヨードニウム塩などが挙げられるが、これらの中で、特にクマリン系誘導体が好ましい。このクマリン系誘導体としては、例えば7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンゾチアジル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(2-ベンズイミダゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-チアノイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-tert-ブチルジオキシカルボニルメトキシベンゾイル)クマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(4-tert-ブチルジオキシカルボニルメトキシベンゾイル)クマリンなどが挙げられる。

[0017] この光増感剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。このように、ラジカル重合開始剤と併用する光増感剤においては、その三重項エネルギーが、ラジカル重合開始剤の三重項エネルギーより大きくなくてはならない。この条件が満たされないと、可視光を吸収したエネルギーがラジカル重合開始剤に伝わらないために、光増感剤を併用した効果が充分に発揮されない。

[0018] この(D)成分のラジカル重合開始剤の含有量は、前記(A)成分のプレポリマー100重量部当たり、通常0.5~50重量部、好ましくは2.0~30重量部の範囲で選ばれる。また、光増感剤は、ラジカル重合開始剤に対し、1~50重量%の割合で用いられる。

[0019] 本発明組成物においては、(E)成分として、200~400nmの光吸収波長領域すなわち紫外光領域で感光可能なラジカル重合開始剤が用いられる。このようなラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキ

シ) フェニル・2・(ヒドロキシ・2・プロピル) ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2・メチルアントラキノン、2・エチルアントラキノン、2・tert-ブチルアントラキノン、2・アミノアントラキノン、2・メチルチオキサントン、2・エチルチオキサントン、2・クロロチオキサントン、2, 4・ジメチルチオキサントン、2, 4・ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸エステルなどが挙げられる。

【0020】これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分のプレポリマー100重量部当り、通常0.5~50重量部、好ましくは2.0~30重量部の範囲で選ばれる。

【0021】これらのラジカル重合開始剤も、所望に応じ200~400nmの光吸収波長領域で感光可能な光増感剤と組み合わせ用いることができる。

【0022】本発明組成物においては、(F)成分として、光の照射によりラジカルを発生し、発色する染料を用いることが必要である。この(F)成分は、シンボルマークを形成するために使用されるものであって、特に、光の照射によりラジカルを発生し、酸化反応により発色するロイコ染料が好適である。このようなロイコ染料としては、例えば4, 4', 4"-メチリジントリス(N, N-ジメチルベンゼナミン)、4, 4', 4"-メチリジントリス(N, N-ジエチル-3-メチルベンゼナミン)、4, 4'-(フェニルメチレン)ビス(N, N-ジエチルベンゼナミン)、4, 4'-(フェニルメチレン)ビス(N, N-ジメチルベンゼナミン)、9-ジエチルアミノ-12-(2-メトキシカルボニルフェニル)-ベンゾキサンテンなどが挙げられる。

【0023】これらの染料は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100重量部当り、通常0.5~10重量部の範囲で選ばれる。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物は、前記(A)、(B)、(C)、(D)、(E)及び(F)成分を必須成分として含有するものであるが、必要に応じて、有機溶剤、さらには種々の添加成分、例えばシリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの無機顔料、フタロシアニン系、アゾ系などの有機顔料、消泡剤、レベリング剤などの塗料添加剤などを含有させることができる。

【0025】次に、本発明の硬化塗膜の形成方法について説明すると、まず、適当な基材上に、前記感光性樹脂組成物を塗布し、厚さ1~100μm程度の塗膜を形成する。次いで、この塗膜に、波長域450~700nm

のレーザー光を照射してマーキング露光を行ったのち、例えば所望のパターンのネガフィルムを介して、波長域200~400nmの紫外光を照射してパターン形成露光を行う。その後アルカリ水溶液などを用いて現像処理を行い、未露光部を溶解除去後、必要に応じ紫外光で後露光を行うことにより、シンボルマークが付した硬化塗膜が得られる。

【0026】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、シンボルマークを簡単な操作で形成することができる上、信頼性が高く、かつ基板に対して優れた密着性を示すパターンを与え、プリント配線板用のソルダーレジストとして、あるいは絶縁層の形成用として好適に用いられる。さらに、これ以外に、塗料、感光性接着剤、プラスチックレリーフ材料、印刷版材料などの幅広い用途に使用することができる。

【0027】また、本発明の硬化塗膜の形成方法によると、極めて簡単な操作でシンボルマークを付した所望のパターンの硬化塗膜を効率よく形成することができる。

【0028】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0029】なお、硬化塗膜の性能は、次の方法に従って評価した。

(1) はんだ耐熱性

JIS C-6481の試験方法に従って、260℃のはんだ槽に10秒間浸せき後、セロハンテープによるピーリング試験を1サイクルとした計1~3サイクルを行った後の塗膜状態を、次の基準に従い判定評価した。

◎: 3サイクル後も塗膜に変化がないもの

○: 3サイクル後にほんの僅かに変化しているもの

△: 2サイクル後に変化しているもの

×: 1サイクル後に剥離を生じるもの

【0030】(2) 耐薬品性

硬化塗膜を10重量%の塩酸に30分間浸せきした後の塗膜状態を、次の基準に従い判定評価した。

◎: 全く変化が認められないもの

○: ほんの僅かに変化しているもの

△: 顕著に変化しているもの

×: 塗膜が膨潤して剥離したもの

【0031】(3) 耐溶剤性

硬化塗膜を塩化メチレンに30分間浸せきした後の塗膜状態を、次の基準に従い判定評価した。

◎: 全く変化が認められないもの

○: ほんの僅かに変化しているもの

△: 顕著に変化しているもの

×: 塗膜が膨潤して剥離したもの

【0032】(4) 鉛筆硬度

JIS K-5400の試験法に従って評価した。

## 【0033】(5) 密着性

JIS D-0202の試験方法に従って、硬化塗膜に碁盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリング試験後の剥がれの状態を目視により次の基準に従い判定評価した。

◎：100/100で全く変化が認められないもの

○：100/100でクロスカット部がわずかに剥がれたもの

△：50/100～90/100

×：0/100～50/100

## 【0034】(6) 発色マーキング性

硬化塗膜上のマーキングの発色性を観察し、次の基準に従い判定評価した。

◎：鮮明に発色

○：文字が読める程度に発色

△：色の差がかるうじて分かる程度

×：発色がみられない

## 【0035】製造例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量207）207重量部に、アクリル酸72重量部をカルビトールアセテート155重量部を溶媒として、還流下に110℃で5時間反応させてクレゾールノボラック型エポキシアクリレートを得た。このエポキシアクリレートにヘキサヒドロ無水フタル酸76重量部を加え、酸価が理論値になるまで還流下で反応させることにより、酸価81mg KOH/g、固形分70重量%のプレポリマーを得た。

## 【0036】製造例2

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート及びメタクリル酸をモル比1：1：2の割合で含有する単量体混合物60重量部を、溶媒のエチルセロソルブ40重量部中において、触媒としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、60℃にて窒素ガス雰囲気下で溶液重合を行った。その後、グリシジルメタクリレートを20モル%の割合で付加させ、酸価120mg KOH/gのプレポリマーを得た。

## 【0037】実施例1

製造例1で得られた(A)成分のプレポリマー100重量部に、(B)成分のポリエチレングリコールジアクリレート（新中村化学社製、A-200）8.0重量部、(C)成分のビフェニル-4,4'-ジグリシジルエーテル8.0重量部、(D)成分のビス（シクロペンタジエンル）-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔（1-ビル-1-イル）メチル〕フェニル〕チタン1.0重量部、(E)成分の2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタン-1-オン（チバガイギー社製、イルガーキュア-369）8.0重量部、(F)成分の4,4',4''-メチリジントリ

ス（N,N-ジメチルベンゼナミン）（保土谷化学工業社製、A-DMA）1.0重量部、フタロシアニングリーン0.5重量部及びタルク8.0重量部を赤色ランプ下で配合し、さらに3本ロールで混合分散させることにより、感光性樹脂組成物を調製した。

【0038】次に、この感光性樹脂組成物を、あらかじめ銅箔パターンを形成した基板上にスクリーン印刷により30～40μmの厚さに塗布した。その後、70℃の熱風循環式乾燥機で20分間乾燥させたのち、描画画素10μm、ビーム径40μm、露光量20mJ/cm<sup>2</sup>において、波長488nmのアルゴンレーザーでシンボルマーク露光を行った。次いで、所望のパターンのネガフィルムを密着させ、その上から露光量1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射させたのち、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像処理し、さらに、80W/cm、3灯、3m/分の条件でUV炉に通して硬化塗膜を得た。このものの物性を表1に示す。

## 【0039】実施例2

実施例1において、(D)成分として、ビス（シクロペンタジエンル）-ビス〔2,6-ジフルオロ-3-〔（1-ビル-1-イル）メチル〕フェニル〕チタン1.0重量部と共に、7-ジエチルアミノ-3-（2-ベンゾチアジル）クマリン1.0重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化塗膜を形成した。このものの物性を表1に示す。

## 【0040】実施例3

実施例1において、製造例1で得られたプレポリマーの代わりに、製造例2で得られたプレポリマーを用いた以外は、実施例1と同様にして硬化塗膜を形成した。このものの物性を表1に示す。

## 【0041】実施例4

実施例2において、製造例1で得られたプレポリマーの代わりに、製造例2で得られたプレポリマーを用いた以外は、実施例2と同様にして硬化塗膜を形成した。このものの物性を表1に示す。

## 【0042】比較例1

実施例1において(D)成分を用いずに、他は全く同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして得た硬化塗膜の物性を表1に示す。

## 【0043】比較例2

実施例1において(E)成分を用いずに、他は全く同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0044】この感光性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして得た硬化塗膜の物性を表1に示す。

## 【0045】

【表1】



	実 施 例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
はんだ耐熱性	◎	◎	◎	◎	○	×
耐薬品性	○	○	○	○	○	×
耐溶剤性	◎	◎	◎	◎	○	△
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	3H
密着性	◎	◎	◎	◎	○	△
発色マーキング性	○	○	○	○	×	◎

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/20  
H 0 5 K 3/28

識別記号

5 2 1

庁内整理番号

F I

G 0 3 F 7/20  
H 0 5 K 3/28

技術表示箇所

5 2 1  
D